

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER
OCT 09 2007

(11) Publication number : 08-311131

(43) Date of publication of application : 26.11.1996

(51) Int.CI.

C08F255/06
C08L 25/04
C08L 33/08
C08L 33/20
C08L 35/00
C08L 51/06

(21) Application number : 07-142617

(71) Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22) Date of filing : 17.05.1995

(72) Inventor : YAMAWAKI KAZUTADA
NAKAGAWA TOMOJI
MURAKI HIROSHIGE
IWAI KAZUKI

(54) RUBBER-MODIFIED THERMOPLASTIC RESIN AND ITS COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin excellent in colorability, remarkably improved in defective phenomena such as flow marks and excellent in weather resistance, impact resistance, etc., by subjecting monomers to a graft copolymerization in the presence of a specific ethylene- α -olefin copolymer rubber.

CONSTITUTION: A rubber-modified thermoplastic resin is produced by graft-copolymerizing 30-100wt.% of (A) a (meth)acrylate ester (e.g. methyl methacrylate) with 70-0wt.% of (C) a vinyl aromatic compound (e.g. styrene) and/or (D) a vinyl cyanide (e.g. acrylonitrile) and 0-70wt.% of (E) another copolymerizable monomer, and has an intrinsic viscosity $[\eta]$ (measured at 30° C) of 0.2-0.7dl/g on a methylethylketone soluble content and a grafting degree of 20-120%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311131

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 255/06	MQ F	C 08 F 255/06	MQ F	
C 08 L 25/04	LDW	C 08 L 25/04	LDW	
33/08	L J C	33/08	L J C	
33/20	L J N	33/20	L J N	
35/00	L J W	35/00	L J W	

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-142617	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成7年(1995)5月17日	(72)発明者	山脇 一公 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	中川 友二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	村木 博成 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、耐衝撃性、成形外観、耐薬品性各方面に優れ、屋外にて使用できる耐候性材料として必要な物性バランスが良好なゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物を提供することにある。

【構成】 エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン系共重合ゴムの存在下に、(メタ)アクリル酸エチルと芳香族ビニル化合物および/またはシアン化ビニル化合物を重合して得られたゴム強化熱可塑性樹脂およびその組成物。

(2)

特開平8-311131

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンが60～95重量%、炭素数4～8のα-オレフィンが40～5重量%、非共役ジエンが0～20重量%からなり、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nが、1.2～3である共重合ゴム(A)の存在下に(メタ)アクリル酸エステル単量体30～100重量%と、ビニル芳香族化合物および/またはシアン化ビニル化合物70～0重量%と、共重合可能な他の単量体0～70重量%とをグラフト共重合させてなり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度[η] (30℃で測定)が0.2～0.7 dL/g、グラフト率が20～120%であることを特徴とするゴム変成熱可塑性樹脂。

【請求項2】 重合が溶液重合または乳化重合である。請求項1のゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項3】 全光線透過率が30%以上の請求項1または2のゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項4】 請求項1のゴム変性熱可塑性樹脂10～99重量%(イ)と下記の(ロ)および/または(ハ)からなる重合体90～1重量%とからなる組成物であり、かつ該組成物中の共重合ゴム(A)の含有量が3～45重量%であることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂組成物。(ロ)ビニル芳香族化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなる単量体30～100重量%とシアン化ビニル化合物70～0重量%を重合して得られる重合体。(ハ)ビニル芳香族化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなる単量体50～97重量%、マレイミド系単量体3～50重量%、シアン化ビニル化合物0～47重量%を重合して得られる重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレン-α-オレフィン系の共重合ゴムの存在下に、芳香族ビニル化合物を中心とした単量体または(メタ)アクリル酸エステル化合物を中心とした単量体をグラフト共重合して得られる着色性に優れ、かつフローマークなどの不良現象が著しく改良され、そして耐候性、耐衝撃性、耐薬品性および成形加工性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂及びその組成物に関する。

【従来の技術】 主鎖に実質的に不飽和結合を含まないEPM、EPDMをゴム成分として用いたスチレン、アクリロニトリルなどとのグラフト共重合体(AES樹脂)は、共役ジエン系ゴムを用いたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、格段に耐候性が良いことが知られている。しかしAES樹脂には、以下に示す欠点がある。着色性に劣る。一般にABS樹脂に代表されるゴム変性樹脂は、均一系樹脂に比べ、着色性に劣るとされている。発明者らが検討したところでは、AES樹脂はABS樹脂と比べ、特に彩やか

な色や濃い色において鮮明さと深みが不足し、同じ程度の色の濃さに着色するためには、着色剤が多量に必要であった。耐薬品性が劣る。AES樹脂は、耐候性に優れていることから、自動車外装部品などとして使用されているが、耐薬品性が劣るため、ゴム量を低減されるなどの対策が必要であり、その結果強度が低下し、使用部位や使用方法などに制約を受ける場合があった。また、一般に、ポリメタクリル酸メチル樹脂またはメタクリル酸メチルを主成分とした樹脂は、透明性、光沢、耐候性などの優れた特性から、自動車部品、電気関係部品、ディスプレーなど広い分野で使用されているが、衝撃強度が低いという欠点がある。この衝撃強度を改良する方法として、ポリブタジエンなどのジェン系ゴムの存在下に、メタクリル酸メチル、スチレンおよびアクリロニトリルなどからなるビニル系単量体混合物を、ジェン系ゴムの屈折率とビニル系単量体混合物を単独で重合して得られる重合体の屈折率とが実質的に一致するようにビニル系単量体混合物の組成を選択して、重合する方法が知られている。例えば該方法によって得られたメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体樹脂やメタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂などが、種々の分野に使用されている。しかしこれらの樹脂は、分子主鎖に不飽和二重結合を含有しているため、紫外線や空気中の酸素によって劣化し、変色や耐衝撃性の低下など、いわゆる耐候性が悪いといいう致命的な欠点がある。この耐候性を改良する方法として、ジェン系ゴムの代わりに、分子主鎖が実質的に飽和なゴム状重合体を用い、これに種々のビニル系単量体をグラフト共重合する方法が提案されている。しかしながらこのゴム状重合体は、ジェン系ゴムのように二重結合をもたず、ラジカル活性が低いため、ビニル単量体がグラフト重合せずに単にゴム状重合体とビニル重合体樹脂とのブレンド物になることが多い。このため得られた樹脂は、射出成形した場合、表面にフローマークという樹脂の流動パターンのムラがみられ、光沢や透明性も著しく低く、また耐衝撃性および引張り強度が劣るという欠点がある。

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、こうした点に関して鋭意検討した結果、特定なエチレン-α-オレフィン系共重合ゴムの存在下に、芳香族ビニル化合物をグラフト重合、または芳香族ビニル化合物およびこれと共に重合可能な単量体化合物をグラフト共重合させることにより、着色性、成形加工性、衝撃強度および耐薬品性に著しく優れた耐候性樹脂を得ることに成功した。また該ゴム成分の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルを主成分として含有し、かつ特定の条件を満足するビニル系単量体をグラフト重合することにより透明性に優れ、着色性、耐衝撃性、特に成形加工性およびフローマークなどのない外観に優れた耐候性樹脂を得ることに成功し、本発明に至ったものである。

(3)

特開平8-311131

3

4

【0002】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレンが60～95重量%、炭素数4～8の α -オレフィンが40～5重量%、非共役ジエンが0～20重量%からなり、重量平均分子量と数平均分子量の比Mw/Mnが、1.2～3である共重合ゴム(A)の存在下に(メタ)アクリル酸エステル単量体30～100重量%と、ビニル芳香族化合物および/またはシアン化ビニル化合物70～0重量%と、共重合可能な他の単量体0～70重量%とをグラフト共重合させてなり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度[η](30℃で測定)が0.2～0.7dL/g、グラフト率が20～120%であることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂。(2)重合が溶液重合または乳化重合であり、全光線透過率が30%以上のゴム変性熱可塑性樹脂。ならびに(3)該ゴム変性熱可塑性樹脂10～99重量%と下記の(ロ)および/または(ハ)からなる重合体90～1重量%とからなる組成物であり、かつ該組成物中の共重合ゴム(A)の含有量が3～45重量%であることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

(ロ)ビニル芳香族化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなる単量体30～100重量%とシアン化ビニル化合物70～0重量%を重合して得られる重合体。

(ハ)ビニル芳香族化合物および/または(メタ)アクリル酸エステルからなる単量体50～97重量%、マレイミド系単量体3～50重量%、シアン化ビニル化合物0～17重量%を重合して得られる重合体を提供する。

【0003】以下本発明をさらに詳しく説明する。本発明に使用する共重合ゴム(A)は、エチレンおよび炭素数4～8の α -オレフィンの共重合体、もしくはエチレン、炭素数4～8の α -オレフィンおよび非共役ジエンの共重合体である。炭素数4～8の α -オレフィンとしてはブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテノン、メチルペンテンなどが挙げられ、好ましくは炭素数4～6、さらに好ましくは炭素数4～5、特に好ましくは炭素数4の α -オレフィンであり、具体的には1-ブテンが挙げられる。これらのエチレン/ α -オレフィンの重合比は60～95/40～5であり、好ましくは65～90/35～10、さらに好ましくは67～88/12～33、特に好ましくは70～85/30～15である。 α -オレフィンの重量比値が40を超えると耐溶剤性および耐候性が劣るので好ましくない。不飽和基母はヨウ素価に換算して4～40の範囲が好ましい。用いられるジエンの種類はアルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類であり、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペントジエンである。共重合ゴム(A)中の非共役ジエンの含有量は0～20重量%であり、好ましくは0～15重量%である。本発明の共重合ゴム(A)のムーニー粘度(ML

10

14、100℃)は40以下が好ましく、さらに15～35であると耐衝撃性光沢が一段と優れたものが得られるので好ましい。また共重合ゴム(A)の分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は耐衝撃強度の点から1.2～3が好ましく、さらに好ましくは1.3～2.8、特に好ましくは1.5～2.5である。本発明のゴム変性熱可塑性樹脂の製法としては、エチレン- α -オレフィン系共重合ゴム(A)の存在下に、ビニル単量体をラジカル重合する方法、例えば溶液重合、乳化重合法などを採用することができる。

20

【0004】本発明において用いる上記単量体は、(メタ)アクリル酸エステル30～100重量%、好ましくは40～95重量%、さらに好ましくは50～93重量%、特に好ましくは60～90重量%と芳香族ビニル化合物単量体、および/またはシアン化ビニル化合物70～0重量%、好ましくは60～0重量%、さらに好ましくは50～5重量%、特に好ましくは40～10重量%、および共重合可能な他の単量体0～70重量%、好ましくは0～60重量%、さらに好ましくは0～45重量%、特に好ましくは0～30重量%である。芳香族ビニル化合物単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、p-tetra-1-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどがあり、これらは1種または2種以上で使用される。好ましい芳香族ビニル化合物単量体(B)は、スチレンまたは芳香族ビニル化合物中にスチレンを50重量%以上含んだものである。(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピレンアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピレンメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステルなどである。特にメチルメタクリレートが好ましい。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物があり、これらは1種または2種以上で使用される。特にアクリロニトリルが好ましい。共重合可能な他の単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド、N-フェニル

30

40

50

(4)

特開平8-311131

6

5

マレイミドなどのN-芳香族マレイミドなどが挙げられる。

【0005】本発明において用いる好ましい単量体の組み合わせの具体例を以下に例示する。

① スチレンーアクリロニトリル

② スチレンーメチルメタクリレート

③ スチレンーアクリロニトリルーメチルメタクリレート

上記のスチレンの一部または全部を α -メチルスチレンに置換えることで、耐熱性を付与することができる。またスチレンの一部または全部をハログエン化スチレンで置換えることで、難燃性を付与することができる。また、上記の単量体の組み合わせでメチルメタクリレートを併用すると、ゴム変性熱可塑性樹脂の透明性が向上し、優れた着色性を有する。上記の製造方法で得られるゴム変性熱可塑性樹脂は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ （30℃で測定）は0.2~0.7 dL/g、好ましくは0.22~0.65 dL/g、さらに好ましくは0.24~0.6 dL/gのものである。また、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂のグラフト率は、20~120%の範囲のものであり、好ましくは25~85%、さらに好ましくは30~80%のものである。グラフト率が20%未満の場合、実質的にグラフトしていないとも、衝撃強度は十分であるが、耐灯油性、耐ガソリン性などの耐溶剤性が著しく低下し、また着色性、ウェルド外観の成形外観も悪くなる。上記ゴム変性熱可塑性樹脂におけるエチレンー α -オレフィン系共重合ゴム（A）の含有量（以下、ゴム含有量という。）は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、樹脂の耐衝撃性、成形性や透明性を満足するために、その範囲は5~70重量%、好ましくは10~65重量%である。ゴム含有量が5重量%未満では耐衝撃性の不十分な樹脂しか得られず、また70重量%を超えると表面硬度が低下するため好ましくない。本発明のゴム変性熱可塑性樹脂の全光線透過性は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上のものである。全光線透過率が30%未満の場合、着色性が低下し、またウェルド外観も悪くなるので好ましくない。かくして得られるゴム変性熱可塑性樹脂は、成形外観、耐候性、耐衝撃性、成形加工性および耐薬品性が優れており、これらの特性を生かした種々の用途に広く利用することができる。

【0006】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂（イ）は、目的に応じて下記の他の重合体とブレンドすることが可能である。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ボリアミド、ボリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、塩素化

ポリエチレン、本発明以外のAES樹脂、EPR、EPDM、1,2-ポリブタジエンなどが挙げられる。これらは1種または2種以上で使用することができる。他の重合体として、好ましくは下記の（ロ）、（ハ）が挙げられる。

（ロ）ビニル芳香族化合物および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体30~100重量%、好ましくは30~90重量%とシアノ化ビニル化合物70~0重量%、好ましくは5~70重量%を重合して得られる重合体。

（ハ）ビニル芳香族化合物および／または（メタ）アクリル酸エステルからなる単量体50~97重量%、好ましくは55~95重量%、マレイミド系単量体3~50重量%、好ましくは5~45重量%、シアノ化ビニル化合物0~47重量%、好ましくは2~40重量%を重合して得られる重合体。

上記のビニル芳香族化合物、（メタ）アクリル酸エステル、シアノ化ビニル化合物は先に挙げたものが該当し、好ましいビニル芳香族化合物はスチレン、 α -メチルス

20 チレン、好ましい（メタ）アクリル酸エステルは、メチルメタクリレートである。上記のマレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p -メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられ、好ましくはN-シクロヘキシルマレイミドである。また無水マレイン酸などを共重合させ、それをイミド化する方法でもよい。上記ゴム変性熱可塑性樹脂（イ）に対する、（ロ）および／または（ハ）の重合体からなる組成物の組成割合は好ましくは

30 10~99/90~1重量%、より好ましくは20~98/80~2重量%、さらに好ましくは30~95/70~5重量%であり、かつ該組成物中の（イ）で使用されているエチレンー α -オレフィン系ゴム（A）の含有量は、好ましくは3~45重量%、さらに好ましくは5~40重量%、より好ましくは7~30重量%である。上記の（ハ）を用いた組成物は耐熱性が一段と優れる。なお、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびこれを用いた組成物に対し、ヒンダートフェノール系、リン系および硫黄系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、増強剤など通常用いられる添加剤を、添加することができる。

【0007】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。以下の文中、「部」「%」はすべて重量による。各種物性試験法は、下記の要領に従って測定した。

(1) アイソバット衝撃強度：ASTM D-256

(断面1.4×1.2インチ、ノッチ付き)

(2) 落錘衝撃強度：デュポンインパクトスターを用いて打撃棒先端R=1.2"で、厚み1.6mmの成形品の落錘衝撃強度を測定した。

50

(5)

特開平8-311131

7

(3) 耐候性：カーボンアーカーを光源とするサンシャインウェザオメーター（スガ試験機株式会社W E L - 6 X *）に1000時間曝露し、アイソット衝撃強度を測定し、保持率を算出した。

試験条件

ブラックパネル温度	63±3°C
槽内温度	60±5%RH
降雨サイクル	2時間ごとに18分
カーボン交換サイクル	60Hr
アイソット衝撃強度	A S T M D-256

(断面1/8×1/2インチ)

(4) 耐温灯油性：黒色ペレット（配合樹脂100重量部、カーボンブラック0.5重量部、ステアリン酸Ca0.3重量部）による成形品をJ I S 6号灯油（灯油温度80°C）に浸漬し、50°Cで1時間放置後表面を拭き取り、乾燥後異常の有無を判断した。

判定基準 ◎：変色がまったく認められない。

○：変色が若干認められる。

×：白化、光沢低下などの変化が認められる。

(5) グラフト率は、次の方法によって測定した。

グラフト重合体の一重量（x）をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させる。遠心分離機を用いて、この溶液を23000 rpmで30分間遠心分離し、不溶分を得る。次に真空乾燥により、120°Cで1時間乾燥し不溶分（y）を得る。グラフト率を次式より算出した。

グラフト率（%） = [(y) - (x)] × グラフト重合体中のゴム分率] / [(x) × グラフト重合体中のゴム分析率] × 100

(6) 着色性

熱可塑性樹脂組成物を下記配合量にて配合して、押出機を通して着色ペレットを得た。それをさらに成形して色調評価プレートを得た。また、黒色配合物の着色性については式透計にて明度を測定し、マンセル色数値（値が大きい程着色性は悪い）で表わした。他の着色配合については、彩度を目視で判定した。

黒色配合	樹脂	1.00
	カーボンブラック	0.5
	ステアリン酸Ca	0.3
赤色配合	樹脂	1.00
	ベンガラ	1.0
	ステアリン酸Ca	0.5
青色配合	樹脂	1.00
	群青	1.0
	ステアリン酸Ca	0.5

判定基準	◎：非常に鮮明である。
	○：鮮明である。
	△：○と×のあいだ
	×
	××：鮮明さがない。

(7) フローマーク

型締め圧力120tonの射出成形機を用い、肉厚2.

8

10 5mm、縦横の長さ各々150×150mmの平板を成形し（成形温度220°C）、フローマークの発生状況を目視で判定した。

(8) 全光線透過率、疊値

A S T M D-1003 (3.2 mm厚)

(9) ヨウ素価 (I z ~ N o)

満定法であらかじめヨウ素価を求めておいた標準試料の赤外吸収値を測定し、これを基にしてヨウ素価と赤外吸収測定値との関係を示す赤外分光検量線を作成し、この検量線を用いて、実施例で得られた共重合体の赤外吸収測定値からそのヨウ素価を求めた。

(10) エチレン含量

エチレン-α-オレフィン共重合体を、¹H-N M R、¹³C-N M Rを用いて、エチレン/α-オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた、赤外分析の結果との関係を示す検量線を作成した。この検量線をもとに各実施例で得られる共重合体の組成を求めた。

(11) M w/M n

竹内哲、ゲルバーミューションクロマトグラフ、丸善（株）刊に準じて次のとく測定した。

[1] 分子量既知の標準ポリスチレン〔東洋ソーダ（株）製、単分散ポリスチレン〕を使用して、分子量MとそのG P C (Gel Permeation Chromatograph) カウントを測定し、分子量MとE V (Elution Volume) の相関因更正曲線を作図する。このときの濃度は、0.02重量%とする。標準ポリスチレンによる更正曲線をユニバーサル法によりE B Mの更正曲線に補正する。

[2] G P C測定法により、試料のG P Cパターンをとり、前記[1]によりMを知る。その際のサンプル調整条件およびG P C測定条件は、以下のとおりである。

一サンプル調整

(a) o-ジクロルベンゼン溶媒に老化防止剤として2,6-ジテリチオブチルークレゾールを0.08%添加し、溶解する。

(b) 試料を0.1%になるように、o-ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(c) 三角フラスコを120°Cに加温し、約60分間搅拌し、試料を溶解させる。

(d) その溶液をG P Cにかける。なお、G P C装置内で自動的に0.5ミクロンの焼結フィルターでろ過される。

(6)

特開平8-311131

9

-GPC測定条件-

- (a) 装置 : Waters社製150C型
 (b) カラム : 東洋ソーダ(株)製Hタイプ
 (c) サンプル量 : 500 μL
 (d) 温度 : 120°C
 (e) 流速 : 1 mL/min
 (f) カラム総理論段数: 1*10 2*10 (アセトンによる測定値)

【0008】[共重合ゴムNo. 1] 内容積10リットルの連続重合装置を用いて共重合を行なった。N₂ガスで十分に置換された重合容器に、エチルセスキーアルミニウムクロライド6.5g/Hr、三塙化オキシバナジウム0.15g/Hr、n-ヘキサン7.2L/Hrブテン-1 615g/Hr流量で連続供給し、温度20°Cに維持し、水素を3NL/Hrの流量で、かつ圧力を3.0kgG/cm²になるようにエチレンを連続供給し、滞留時間1Hrの条件で重合を行なった。反応器か*

*ら抜き出された重合液に反応停止として少量の水を加え、溶媒を水蒸気蒸留にて系外に追い出し、仕上工程にてゴムを乾燥した。

[共重合ゴムNo. 2~6] 共重合ゴムNo. 1と同様の方法で、触媒量、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)供給量、水素供給量、重合温度を変え、さらに圧力を1.5~8.0kgG/cm²の範囲で変えてエチレンを連続供給し、重合を行なった。

[共重合ゴムNo. 7] 共重合ゴムNo. 1と同様の方法で、ブテン-1の代わりにプロピレンを連続供給し、重合を行なった。

[共重合ゴムNo. 8] 共重合ゴムNo. 1と同様の方法で、さらに5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)を25g/Hr連続供給し、重合を行なった。なお、表1に共重合ゴムの組成および物性値を示す。

【0009】

【表1】

共重合ゴムNo.	1	2	3	4	5	6	7	8
共重合ゴム組成	エチレン	80	80	72	55	97	80	78
	ブテン-1	20	20	18	45	3	20	—
	プロピレン	—	—	—	—	—	22	35
	ENB	—	—	10	—	—	—	5
物性	M _v (×10 ⁴)	20	26	20	20	18	20	20
	M _w /M _n	1.8	1.9	2.5	3.0	2.5	5.0	1.9
	ヨク素価	—	—	10	—	—	—	5

【0010】[実施例-1] リボン型攪拌翼を備えた内容積10リットルのステンレス製オートクレーブに共重合ゴムNo. 1を20重量部、スチレン11部、メチルメタクリレート60部、アクリロニトリル9部、トルエン120重量部およびターシャリードデシルメルカプタン0.1重量部を仕込み、攪拌し、均一溶液にし、昇温し50°Cにてt-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート0.3重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0.3重量部を添加し、さらに昇温し、95°Cに達した後は95°Cで一定に制御しながら攪拌回転数200rpmにて重合反応を行なわせた。反応開始後6時間目から1時間を要して120°Cまで昇温し、さらに2時間反応を行なって終了した。重合転化率は97%であった。100°Cまで冷却後2.2メチレンビス-4-メチル-6-t-ブチルフェノール0.2重量部を添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により未反応物と溶媒を留去し細かく粉碎したのち40mmφペント付押出機(220°C、700mmHg真空)にて実質的に揮発分を留去するとともに重合体をレット化した。

[実施例-2] 共重合ゴムNo. 1を10重量部とし、单量体をスチレン12重量部、メチルメタクリレート6.6-t-ブチルフェノール0.2重量部を添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により未反応物と溶媒を留去し細かく粉碎したのち40mmφペント付押出機(220°C、700mmHg真空)にて実質的に揮発分を留去するとともに重合体をレット化した。

8重量部、アクリロニトリル10重量部とした以外は、実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-3】共重合ゴムNo. 1を40重量部とし、单量体をスチレン6重量部、メチルメタクリレート48部、アクリロニトリル6重量部、トルエンを150重量部、ターシャリードデシルメルカプタン0.05重量部、t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート0.25重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0.25部とした以外は、実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-4】ベースゴムをNo. 2とした以外は実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-5】ベースゴムをNo. 3とした以外は実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-6】共重合ゴムNo. 1 100重量部をシクロヘキサン1000重量部に溶解させた後、オレイン酸7.0重量部を加え70°Cに保った溶液(A)を調製した。水酸化カリウム1.0重量部を水300重量部に溶解させ、70°Cに保った水溶液(B)を3000rpmでホモミキサーをかけながら溶液(A)を徐々に添加し、乳化溶液を得た。この乳化溶液からシクロヘキサンを除去したラテックス20重量部、水180部、オレイ

(7)

特開平8-311131

12

ン酸カリウム10部の混合液にピロリン酸ソーダ0.2部、デキストローズ0.2部、硫酸第1鉄0.004部、クメンヒドロペルオキシド0.4部を加える。これにステレン11部、メチルメタクリレート60部、アクリロニトリル9部と1-ドデシルメルカプタン0.3部の混合物を反応器へ窒素気流下で攪拌して滴下した。滴下時間は2時間で、重合温度は60°Cであった。得られた樹脂ラテックスを凝固し、乾燥後ペレット化した。

【実施例-7】トルエンを100重量部、ターシャリードデシルメルカプタンを0.01重量部とした以外は、実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-8】ターシャリードデシルメルカプタンを0.15重量部、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.15重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0.3重量部とした以外は実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-9】トルエンを100重量部、ターシャリードデシルメルカプタンを0.05重量部、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.7重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0.1重量部とした以外は実施例1と同方法で重合体を得た。

【実施例-10】実施例3と同方法で重合後、本例と同じモノマー組成の樹脂をブレンドし、最終的なゴム含有率を20重量%とした。

【実施例-11】モノマー組成として、ステレン4.5重量部、アクリロニトリル1.5重量部とした以外は、実施例10と同方法で重合体を得、本例と同一のモノマー組成のAS樹脂ブレンドし、最終的なゴム含有率を20重量%とした。

10

【実施例-12】実施例3と同方法で重合後、シクロヘキシリマレイミド共重合体とブレンドし、最終的なゴム含有率を20重量%とした。

【0011】【比較例1~5】ベースゴムを各々No.4~8とした以外は、実施例1と同じ方法で重合体を得た。

【比較例6】ターシャリードデシルメルカプタンを1.0重量部とした以外は、実施例1と同方法で重合体を得た。

10

【比較例7】トルエンを80重量部、ターシャリードデシルメルカプタンを0重量部、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.3重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0.05重量部とした以外は実施例1と同方法で重合体を得た。

【比較例8】ターシャリードデシルメルカプタンを0.2重量部、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0.2重量部とした以外は、実施例1と同方法で重合体を得た。

20

【比較例9】トルエンを80重量部、ターシャリードデシルメルカプタンを0.02重量部、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート1.5重量部、t-ブチルパーオキシラウレート0重量部とした以外は実施例1と同方法で重合体を得た。

【比較例10】単體成分を表4に示すようにステレンとアクリロニトリルにした以外は実施例1と同じ方法で重合体を得た。実施例、比較例を表2、3、4に示す。

【0012】

【表2】

(3)

特開平8-311131

13

14

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ゴム含有量(重量部)	1	1	1	3	3	1	1	1	1
单体成 分(%)	20	10	40	20	20	20	20	20	20
单体成 分(%)	11	12	6	11	11	11	11	11	11
メチルメタクリレート	60	68	48	60	60	60	60	60	60
アクリロニトリル	9	10	6	9	9	9	9	9	9
ゲラフト率	50	55	45	52	55	51	50	33	84
[η] MEK 30°C	0.35	0.36	0.35	0.34	0.36	0.25	0.55	0.38	0.32
荷重拘束 Load Imp (kg/cm)	26	17	45	31	30	18	31	19	29
荷重拘束強度 (kg/cm) 23°C	270	223	380	300	280	180	290	190	230
-30°C	150	130	220	160	170	110	130	120	160
耐候性 貨物遮蔽保持率(%)	93	95	91	92	91	94	92	90	94
全光線透過率(%)	60	65	56	53	58	62	49	58	59
成形着色性 黒色組合	1.1	1.0	1.2	L.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2
赤色組合	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
青色組合	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外フローマーク	○	○	○	○	○	○	○	○	○
反射面光沢(%)	88	90	87	88	87	89	88	88	87

【0013】

【表3】

(9)

特開平8-311131

15

16

実施例 No.		10	11	12
ゴム強化熱可塑性樹脂量		50	50	50
ゴム	ゴム No.	1	1	1
	ゴム含有量(重量部)	40	40	40
単量体成分	スチレン	6	45	6
	メチルメタクリレート	48	—	48
	アクリロニトリル	6	15	6
構造	グラフト率	45	47	45
	[η] MEK 30°C	0.35	0.34	0.35
ブレンドポリマー		50	50	50
単量体成分	シクロヘキシルマレイミド	—	—	20
	スチレン	10	75	20
	メチルメタクリレート	80	—	60
	アクリロニトリル	10	25	—
衝撃強度 Izod Imp (kg·cm/cm)		28	35	22
落錘衝撃強度 (kg·cm) 23°C		260	350	230
	-30°C	160	200	120
耐候性 衝撃強度保持率 (%)		91	90	91
全光線透過率 (%)		61	35	45
成形外観	着色性 黒色配合	1.1	1.4	1.3
	赤色配合	◎	○	○
	青色配合	◎	○	○
	フローマーク	○	○	○
	表面光沢 (%)	89	86	87

【0014】

【表4】

(10)

特開平8-311131

17

18

比 値	例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ゴム 合成量	4	5	6	7	8	1	1	1	1	1	1
ゴム 合成量(重量部)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
塑流 体成分 (%)	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
スチレン											
メチルメタクリレート	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
アクリロニトリル	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
樹脂 製造	グラフト率	85	25	45	48	55	51	48	40	120	45
[η] MEK 30°C	0.36	0.34	0.35	0.35	0.35	0.15	0.81	0.33	0.32	0.35	
衝撃強度 Load Imp (kg/cm)	10	8	15	25	27	7	33	12	25	25	25
落錘衝撃強度 (kg/cm)	90	100	130	250	280	80	300	130	240	250	
-30°C	20	20	60	160	170	10	190	40	100	100	
耐候性 衝撃強度保持率 (%)	88	91	85	92	90	91	90	75	92	90	
全光線透過率 (%)	58	52	23	25	24	59	55	59	55	22	
成形外観 着色配合	1.1	1.2	1.7	1.8	1.8	1.1	1.1	1.1	1.3	2.0	
成形外観 赤色配合	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	○	×		
成形外観 青色配合	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	○	×		
成形外観 フローマーク	○	△	○	○	○	○	○	×	△		
表面光沢 (%)	87	85	32	80	81	88	85	87	75	82	

【0015】

【発明の効果】表3、4に掲げた本発明のゴム変性熱可塑性樹脂およびその組成物に関する実施例および比較例から明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂およびその

組成物は、塗装など表面処理をしないことを前提とした耐候性樹脂に求められる要件、すなわち耐衝撃性、全光線透過率、成形外観(着色性、フローマーク etc.)、耐候性をすべて満足させるものが得られる。

(11)

特開平8-311131

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 序内整理番号 F1 標識表示箇所
C 08 L 51/06 L L E C 08 L 51/06 L L E

(72)発明者 岩井 一樹
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内